UEBER EIN NEUES PHOTOGRAPHISCHES

PHOTOMETRIERVERFAHREN

UND SEINE ANWENDUNG

AUF DIE PHOTOMETRIE DES ULTRAVIOLETTEN SPEKTRALGEBIETES.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT VON

Dr. HERMANN TH. SIMON

AUS KIRN A/NAHE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1896.

UEBER EIN NEUES PHOTOGRAPHISCHES

PHOTOMETRIERVERFAHREN

UND SEINE ANWENDUNG

AUF DIE PHOTOMETRIE DES ULTRAVIOLETTEN SPEKTRALGEBIETES.

HABILITATIONSSCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITAT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT VON

Dr. HERMANN TH. SIMON

AUS KIRN a/NAHE.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Princip der Methode 5
II. Anwendung des Princips für photometrische Messungen mit violettem und ultraviolettem Lichte 8
1. Apparate 8
a) Der Registrirapparat 8
b) Der Helligkeitscomparator 11
2. Gang der Versuche 13
a) Justirung und Aichung des Apparates 13
b) Aufnahme und Vermessung der Platten 15
c) Berechnung 16
d) Verfahren bei der Bestimmung von Absorptionscoefficienten 16
e) Versuchsresultate 18
3. Discussion der Fehlerquellen und der Genauigkeit der Methode 22
a) Das Lichtschwächungsgesetz des Sectorenapparates 22
b) Die Vermessung mit dem Helligkeitscomparator . 24
III. Schluss 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543506_0125

Mit Hülfe der verschiedenen Photometer, der Thermosäule und des Bolometers ist es seit langem möglich, photometrische Untersuchungen in dem weniger brechbaren Theile des sichtbaren Spectrums, sowie im Infraroth durchzuführen. Dagegen fehlen noch Methoden, um auch in dem brechbareren Theile des Spectrums, vor allem dem Ultraviolett, einwandsfreie photometrische Messungen vorzunehmen, trotzdem dieselben in diesem Bereiche nach vielen Richtungen hin ein besonderes Interesse darbieten.

Im Folgenden wird ein *photographisches Beobachtungsprincip* auseinandergesetzt, *durch welches genaue und sichere photometrische Messungen bis zu den kleinsten Wellenlängen möglich werden.* Ferner wird ein auf Grund dieses Princips für spectralphotometrische Messungen eingerichteter Spectralapparat beschrieben und seine Leistungsfähigkeit durchdiscutirt und geprüft werden.

Die Anordnung liefert für alle auf photographische Platten wirkenden Strahlen dieselbe Genauigkeit; und zwar eine Genauigkeit, die vollkommen den besten Leistungen der gebräuchlichen Photometer entspricht.

I. Princip der Methode.

Den meisten Photometern, soweit sie nicht zu absoluten Messungen dienen (Bolometer, Thermosäule, Selenphotometer etc.), liegt folgendes Princip zu Grunde: Von den zu vergleichenden Lichtquellen aus werden zwei möglichst dicht aneinander grenzende Flächen gleichartig beleuchtet, sodass jede Fläche nur von einer der beiden Lichtquellen Licht empfängt. Die Strahlen der stärkeren Lichtquelle werden messbar abgeschwächt, bis die beiden beleuchteten Felder gleich hell erscheinen. Der Grad der Abschwächung misst dann die Intensität der stärkeren Lichtquelle in Einheiten der anderen.

Die Genauigkeit, die mit derartigen Photometern erzielt werden kann, ist gegeben durch die Unterschiedsschwelle des Auges, d. h. den kleinsten Helligkeitsunterschied zweier beleuchteter Flächen, welchen das Auge noch zu erkennen vermag. Diese Unterschiedsschwelle wird erfahrungsgemäss nur dann voll ausgenutzt, wenn die Bilder der beiden hellen Flächen auf der Netzhaut ohne Trennungslinie aneinander stossen.

Am vollkommensten ist diese Bedingung bei dem von den Hrn. Lummer und Brodhun[1]) construirten Würfel erfüllt. Doch blieb für spectralphotometrische Messungen eine störende Unvollkommenheit dadurch bestehen, dass die Unterschiedsschwelle des Auges sehr von der Farbe abhängig ist, sodass also die Genauigkeit der bisherigen Methoden je nach der untersuchten Spectralgegend verschieden ist. Von der Wellenlänge 430 $\mu\mu$ ab nach dem Violett hin versagen dieselben, wie schon erwähnt, ganz.

Durch einen bei fast allen Photometern verwendbaren Kunstgriff ist es mir gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden und zugleich eine Reihe sonstiger, nicht unwesentlicher Vortheile zu gewinnen:

Statt nämlich vom Auge direct bestimmen zu lassen, unter welchen Versuchsbedingungen die beiden Photometerfelder gleichviel Licht erhalten, lasse ich die den einzelnen Phasen des Einstellungsvorganges entsprechenden Helligkeiten derselben photographisch registriren. Dem Auge weise ich erst in zweiter Linie die Aufgabe zu, auf der photographischen Platte die der Helligkeitsgleichheit entsprechende Gleichheit der photographischen Wirkungen zu ermitteln.

Dadurch sind einmal alle diejenigen Wellenlängen den Messungen zugänglich gemacht, die überhaupt photographische Wirkungen ausüben. Ferner können durch passende Wahl der Expositionszeiten die für photometrische Messungen günstigsten Helligkeitsverhältnisse erzielt und dadurch eine für alle Wellenlängen gleiche grösste Genauigkeit erreicht werden.

Ein einfaches Beispiel möge das Princip und seine Anordnung veranschaulichen:

Das Joly'sche Photometer besteht aus zwei durch eine undurchsichtige Fläche getrennten Paraffinklötzen *a* und *b*

1) Lummer u. Brodhun, Ztschr. f. Instrumentenk. **9.** p. 23. 1889.

(vgl. Fig. 1), von denen jeder von einer der zu vergleichenden Lichtquellen aus beleuchtet wird. Die Abschwächung der stärkeren Lichtquelle J_1 wird durch Vergrösserung des Abstandes derselben vom Photometer erreicht, bis die beiden Paraffinflächen a und b gleich hell erscheinen. Wir blenden von denselben ein schmales Rechteck $m\,n\,o\,p$ aus und lassen ein Bild von $m\,n\,o\,p$ auf die vertical verschiebbare photographische Platte einer geeignet aufgestellten Camera fallen. Die Platte sei durch eine starre mechanische Anordnung mit der auf der optischen Bank verschiebbaren stärkeren Lichtquelle J_1 derart gekuppelt, dass sich bei einer Verschiebung der letzteren die Platte um eine ihr proportionale Strecke gegen das Bild von $m\,n\,o\,p$ verschiebt. Man erhält dann bei gleichförmiger Bewegung der Lichtquelle J_1 von der Stelle r_1 der optischen Bank zur Stelle r_2, auf der Platte unendlich viele nebeneinander gelagerte Bilder von $m\,n\,o\,p$, d. h. zwei vertical nebeneinander liegende geschwärzte Streifen $a_1\,a_2$, $b_1\,b_2$, ähnlich wie es Fig. 6 zeigt. Von diesen Streifen ist der eine, von der feststehenden Lichtquelle J_0 herrührende $a_1\,a_2$ gleichmässig auf seiner ganzen Länge geschwärzt. Der andere, von der verschobenen Lichtquelle J_1 herrührende $b_1\,b_2$ dagegen zeigt eine stetig abnehmende Schwärzung. Wenn zu irgend einer Zeit, während die Lichtquelle J_1 von r_1 nach r_2 bewegt wurde, bei einem Abstande r_y derselben die beiden Photometerflächen a und b gleich hell beleuchtet waren, so muss es auf der Platte eine entsprechende Stelle y geben, wo die Schwärzung der beiden Streifenhälften $a_1\,a_2$ und $b_1\,b_2$ dieselbe ist.

Der zur genauen Ermittelung dieser Stelle (wir wollen sie die *Gleichheitsstelle* nennen) dienende Apparat wird unten ausführlich beschrieben werden.

Finden wir die Gleichheitsstelle z. B. um $^1/n$ der Gesammtschwärzung $b_1\,b_2$ vom Anfang b_1 derselben entfernt, so muss auch r_y um $^1/n$ der Gesammtverschiebung $r_2—r_1$ von r_1 entfernt liegen. Aus $r_y = {}^1/n\,(r_2—r_1)$ ergiebt sich in bekannter Weise das Resultat der photometrischen Messung.

Dieser Kunstgriff ist ohne weiteres bei den meisten Photometern zu verwenden. Seine Anwendung bedingt eine verschiedene Art der Kuppelung von Platte und Abschwächevorrichtung, je nach der Art des benutzten Photometers,

welches für Versuche im Ultraviolett nur diaktinische Medien enthalten darf.

II. Anwendung des Princips für photometrische Messungen mit violettem und ultraviolettem Lichte.

1. Apparate.

Jede photometrische Messung nach dem beschriebenen Verfahren besteht aus zwei Theilen, der photographischen Registrirung und der Ausmessung der photographischen Platte, *die ein bleibendes, stets controllirbares Document der Messung ist.*

Bei meinen Messungen diente als Registrirapparat *ein mit den nöthigen Nebenapparaten versehener Spectralapparat*, zur Ermittelung der Gleichheitsstelle auf der Platte (vgl. p. 7) *ein neu construirter Helligkeitscomparator.*

a) Der Registrirapparat (vgl. Fig. 3)

besteht aus drei Haupttheilen [1]): 1) dem infolge seiner schweren Bauart sehr stabilen grösseren Spectralapparate A [2]), 2) der Lichtabschwächevorrichtung B, 3) der Verkuppelung C, zur starren Verbindung der verschiebbaren photographischen Platte mit der Lichtabschwächevorrichtung.

1. An dem *Spectralapparate A* waren für meine Messungen alle das Ultraviolett absorbirenden optischen Systeme durch Quarz oder Flussspaththeile ersetzt: Das Doppelprisma (nach Cornu) P ist aus Quarz, die Objective sind Quarz-Flussspath-Achromate von 32 cm Brennweite, wie ich sie früher beschrieben habe [3]), und wie sie sich mir [3]) und Hrn. Pauer [4]) für Untersuchungen im Ultraviolett in vorzüglicher Weise bewährt haben.

Das Ocular des Beobachtungsfernrohres ist durch eine photographische Einrichtung ersetzt: eine horizontale Schlittenführung m, in der die eingeschliffene Casette D mittels einer Schraube o leicht gleitend hin und her bewegt werden kann. Durch einen symmetrisch verstellbaren verticalen Ocularspalt q,

1) Derselbe wurde in der Werkstätte des hiesigen Physikalischen Instituts von Hrn. Mechaniker J. G. Böhner in vorzüglicher Ausführung hergestellt.

2) Vgl. J. Acworth, Wied. Ann. **42.** p. 371. 1891.

3) H. Th. Simon, Wied. Ann. **53.** p. 542. 1894.

4) J. Pauer, Ber. der Phys.-med. Soc. zu Erlangen. **127.** p. 120. 1895.

der vor der Platte angebracht ist, wird aus dem Spectrum ein bestimmter Bereich herausgeblendet.

Das Beobachtungsfernrohr F mit dem Ocularspalte q und der Casette D kann durch eine Mikrometerschraube um die Hauptaxe des Apparates gedreht, und die Stellung mit Trommel und Theilung genau bestimmt werden. (Ueber die Auswerthung derselben in Wellenlängen vgl. weiter unten.)

Wenn man im äussersten Ultraviolett beobachtet, geben zuweilen die von der Wand des Fernrohrs F reflectirten und so durch den Ocularspalt q auf die Platte gelangenden *Strahlen* des weniger brechbaren Spectrums zu *ungleichmässigen Schwärzungen und Streifenbildungen* Anlass. Durch einen vor dem Ocularspalte q in das Fernrohr hineinragenden Tubus t (Fig. 5) von rechteckigem Querschnitt hält man diese reflectirten Strahlen von der Platte fern, ohne die directen Strahlen zu stören.

2. Die eigentliche *photometrische Vorrichtung* B ist, im Anschluss an frühere Constructionen, eine *rotirende Scheibe* mit sectorenförmigen Ausschnitten, deren Gesammtbreite zwischen den Grenzen 0 und 180° stetig, auch während der Rotation, verändert werden kann.

Dieselbe ist zwischen Lichtquelle und Collimatorspalt so aufgestellt, dass sie nur die eine, untere Hälfte desselben bedeckt, dass sie also nur das diese Spalthälfte treffende Licht schwächt.

Wird die rotirende Scheibe, bei der μ das Winkelverhältniss der ausgeschnittenen Sectoren zum ganzen Umfange sei, in den Gang eines Lichtstrahles von der Intensität J_0 eingeschaltet, so gelangt auf einen den Lichtstrahl aufnehmenden Schirm nur mehr eine Lichtmenge $J = \mu J_0$. Wofern die Scheibe gleichmässig rotirt, ist also ihre lichtschwächende Kraft gegeben durch das Verhältniss μ, welches bei meinem Apparate zwischen 0 und $^1/_2$ veränderlich ist.

Die *Construction des Scheibenapparates* B ist folgende (vgl. Fig. 4): Mit der Hauptaxe a desselben ist eine Metallscheibe s_1 von 25 cm Durchmesser mit drei ausgeschnittenen Sectoren von je 60° Oeffnung fest verbunden. Ihr anliegend ist eine zweite ebensolche Scheibe s_2 mit einem rohrförmigen Messingansatz c auf der Hauptaxe gegen die erste Scheibe drehbar. Durch Drehung dieser zweiten Scheibe gegen die erste ändert sich

die Breite der gesammten freien Scheibenausschnitte stetig von 0 bis 180°. Diese Drehung wird folgendermaassen bewirkt: In die Hauptaxe *a* ist parallel zur Rotationsaxe eine rechteckige Nut *n* eingehobelt, in der ein sorgfältig eingeschliffenes Schlittenstück *p* hin- und hergleitet. Das an der zweiten Scheibe s_1 angesetzte Rohr *c* hat einen spiralförmig gewundenen, sehr genau gearbeiteten Schlitz *k* von einer auf 5 cm Rohrlänge vertheilten Steigung um $^1/_6$ des Umfangs. In diesen Schlitz greift der Stift *z*, der mit dem in die Axennut eingeschliffenen Schlittenstück *p* fest verschraubt ist. Bewegt sich dieses Schlittenstück *p* in seiner Führung *n* parallel der Rotationsaxe, so gleitet der Stift *z* in dem Schlitz *k* weiter und dreht die Scheibe s_2 gegen die Scheibe s_1, verändert daher die Sectorenbreite stetig. Um diese Verschiebung des Stiftes *z* auch während der Rotation vornehmen zu können, ist mit dem den Stift tragenden Schlittenstück *p* ein auf der Hauptaxe verschiebbarer Ring *r* mit eingedrehter, rechteckiger Ringnut fest verbunden. In diese Ringnut greift die Messingplatte *b*, die durch den Schlitten *d* auf einer am Stativ befestigten Schlittenführung *f* gleitet und durch die Schraube *e* parallel zur Rotationsaxe hin- und hergeführt wird. So bewirkt eine Drehung dieser Schraube *e* eine stetige Veränderung der Sectorenbreiten zwischen 0 und 180°, ob der Apparat rotirt oder nicht. Die jeweilige Breite der Sectoren kann auf einer auf der Scheibe s_2 angebrachten Kreistheilung mittels eines Index an der Scheibe s_1 abgelesen werden.'

3. *Um die Bedingung unseres Principes zu erfüllen*, dass jeder Stellung der Platte vor dem Ocularspalte *q* eine bestimmte Breite der Ausschnitte an der Sectorenscheibe entspreche, *ist die Schraube e, welche die Abschwächungsvorrichtung B verstellt, mit der Schraube o gekuppelt, welche die Casettenverschiebung vor dem Ocularspalte q bewirkt* (vgl. Fig. 3). Durch das Paar Kegelzahnräder *t* wird die Drehung der Schraube *e* zunächst auf eine Axe *x* und von dieser durch ein zweites Paar Kegelzahnräder *u* auf die Schraube *o* übertragen. Die Axe *x* besteht aus zwei durch eine Hülse verbundenen Stücken, sodass sich ihre Länge dem durch die jeweilige Fernrohrstellung bestimmten Abstande der Zahnräder *t* und *u* anpassen lässt. Die Kegelzahnräder und die

Axenlager sind so gearbeitet, dass bei jeder Axenstellung, die bei der Drehung des Fernrohrs F durch das Spectrum nöthig wird, die Uebertragung der Drehung von Schraube e sicher auf o vermittelt wird.

Der Scheibenapparat wird durch die Schnurscheibe l von einem kleinen Electromotor M aus in Drehung versetzt. Durch ein Vorgelege V, Schnurläufe und die Zahnradübersetzung $i\,h$ geeignet verlangsamt, wird die Rotation der Sectorenscheibe zugleich auf das gekuppelte System C der Sectorenverstellung e und der Plattenverschiebung o übertragen. Die Sectorenscheibe wirkt bei ihrem relativ grossen Gewicht wie ein Schwungrad. Dadurch sind einmal plötzliche Schwankungen ihrer Rotationsgeschwindigkeit, die zu Fehlern Anlass geben könnten, ausgeschlossen (ganz allmähliche Aenderungen derselben haben keinen Einfluss). Dann wird so zugleich die Gleichmässigkeit der Plattenverschiebung wesentlich erhöht. Uebrigens können Störungen der letzteren zu Fehlern nie Anlass werden, da sie sich gleichartig auf den beiden Streifenhälften $a_1\,a_2$ und $b_1\,b_2$ (Fig. 6) geltend machen.

Ein durch die Verschiebung der Platte b ausgelöster Unterbrecher öffnet automatisch den Strom des Electromotor, sobald die Sectorenscheibe alle Stellungen von 0 bis 180^0 oder umgekehrt durchlaufen hat.

b) Der Helligkeitscomparator.

In dem zweiten Theile der Messungen kommt es darauf an, *die Gleichheitsstelle, d. h. die Stelle gleicher Schwärzung, mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln.* Es ist nicht möglich, die beiden Hälften des Collimatorspaltes mit dem Lichte der zu vergleichenden Lichtquellen so zu beleuchten, dass nicht eine Trennungslinie bestehen bliebe. Entsprechend erscheinen auch auf der photographischen Platte die beiden geschwärzten Streifen $a_1\,a_2$ und $b_1\,b_2$ durch eine Linie getrennt. (Fig. 6.)

Um die Unterschiedsschwelle des Auges möglichst auszunutzen, musste daher ein Instrument construirt werden, welches zwei entsprechende Stellen der Streifen $a_1\,a_2$ und $b_1\,b_2$ herausgreift und von denselben dicht nebeneinander liegende Bilder liefert. Ein solches Instrument wurde mir auf meinen Wunsch von der Firma Carl Zeiss in Jena bereitwilligst

construirt.[1]) Eine Constructionsskizze desselben in natürlicher Grösse mit Angabe der einzelnen Dimensionen ist in Fig. 7 wiedergegeben.

Am unteren Ende des Instrumentes (Fig. 8) greifen zwei halbkreisförmige, um 3 mm voneinander abstehende Blenden A und B die beiden zu vergleichenden Stellen mitten aus den geschwärzten Streifen $a_1\,a_2$ und $b_1\,b_2$ heraus. Auf die obere planconvexe Linse b des Linsensystems L_2 sind zwei Prismen P_1 und P_2 von kleinem brechenden Winkel so nebeneinander aufgekittet, dass sie die Linse genau halbiren, und dass ihre brechenden Kanten entgegengesetzt liegen. Jede Hälfte des Linsensystems entwirft so von den beiden Blendenöffnungen in der Bildebene E ein Bildpaar A und B (vgl. Fig. 8a). Und zwar ist wegen der aufgekitteten Prismen das eine Paar $A_1\,B_1$ gegen das andere $A_2\,B_2$ verschoben. Das Instrument ist so berechnet, dass B_1 und A_2 nach dieser Verschiebung gerade nebeneinander fallen, wie es die Fig. 8a zeigt. A_1 und B_2 sind abgeblendet, $B_1\,A_2$ werden durch das Ocular o betrachtet.

Fig. 8a.

Durch eine Drehung des Ringes R_1 wird die Begrenzungslinie RS der Blenden A und B genau senkrecht zur Trennungslinie der beiden Prismen P_1 und P_2 justirt. Eine Drehung des Ringes R_2 ändert die Grösse der Blendenöffnungen. Zwischen den Linsen L_1 und L_2 ist eine Irisblende J angebracht, um die für die volle Ausnutzung der Unterschiedsschwelle des Auges günstigste Helligkeit einstellen zu können. Das Instrument wird an einem verticalen Stativ befestigt und die Platte (Fig. 6) auf einer kleinen Theilmaschine dicht vor den Blenden A und B so vorbeibewegt, dass stets durch die eine derselben eine Stelle aus dem Streifen $a_1\,a_2$, durch die andere eine entsprechende aus $b_1\,b_2$ herausgegriffen wird. Die Platte wird von unten her durch einen diffus reflectirenden weissen Papierschirm be-

1) Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Pulfrich von der Firma Carl Zeiss auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für das Entgegenkommen, mit welchem er die möglichst vollkommene Lösung der Aufgabe in Angriff nahm und zur Ausführung bringen liess.

leuchtet, sodass das die Blendenöffnungen A und B treffende Licht zuvor durch die vor ihr liegende Stelle der Platte nach Maassgabe ihrer Schwärzung geschwächt wird.

Da die Trennungslinie der beiden Prismen P_1 und P_2 des Comparators die Oeffnung der Irisblende nicht genau im Verhältniss $^1/_1$ theilt, ein Fehler, der bei der beschriebenen Construction des Instrumentes kaum zu vermeiden sein dürfte, so findet man durch die Einstellung auf Helligkeitsgleichheit nicht die Gleichheitsstelle y selbst, sondern, je nachdem die Streifenhälfte $a_1 a_2$ vor der einen oder der anderen der beiden Blendenöffnungen A und B liegt, rechts und links von y eine scheinbare Gleichheitsstelle c_1 oder c_2, an der in Wirklichkeit die Schwärzung der Streifenhälfte $b_1 b_2$ um etwa x Proc. grösser oder kleiner ist, wie die von $a_1 a_2$. Die Gleichheitsstelle y selbst liegt in der Mitte zwischen c_1 und c_2 und ist in den meisten Fällen $= \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ (vgl. unten p. 28).

2. Gang der Versuche.

a) Justirung und Aichung des Apparates.

Man justirt den Spectralapparat A nach den bekannten Methoden und schraubt an die Stelle des Oculars die photographische Vorrichtung m, zunächst ohne den Ocularspalt q. Durch eine Anzahl von Spectralaufnahmen stellt man auf grösste Bildschärfe im Ultraviolett ein. Dann setzt man den Ocularspalt q ein und stellt ihn genau zu den Spectrallinien parallel.

Um die Wellenlänge des Lichtes zu ermitteln, welches bei einer bestimmten, an der Mikrometerschraube abgelesenen Stellung x des Fernrohres F den Ocularspalt q und damit die photographische Platte trifft, die Wellenlänge also, auf die sich die Messung bei der Fernrohrstellung x bezieht, wurde (vgl. Fig. 5) seitwärts vom Spectralapparate eine von Electroden aus der Eder'schen Pb-Cd-Zn-Legirung[1]) gebildete Funkenstrecke H so aufgestellt, dass das von ihr ausgehende Licht an der hinteren Prismenfläche reflectirt und in das

1) Eder, Beiträge zur Spectralanalyse (Ueber die Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlängen im Ultraviolett.) Denkschriften d. mathem-naturw. Klasse d. kais. Akad. d. Wissensch. z. Wien **60.** 1892/93.

Fernrohr F geworfen wurde. Ein kleinerer, ebenfalls für spectralphotographische Aufnahmen im Ultraviolett eingerichteter Spectralapparat K wurde, nachdem seine Spaltvorrichtung abgeschraubt war, so aufgestellt, dass der eng gestellte Ocularspalt q des Apparates A zugleich als Collimatorspalt des Apparates K diente.

Das Licht der Funkenstrecke H erzeugt so auf der Platte NN ein über das ganze Ultraviolett vertheiltes Linienspectrum der Eder'schen Legirung, welches mit Hülfe der Eder'schen Tafeln[1]) leicht identificirt werden kann. Beleuchtet man gleichzeitig den Collimatorspalt des Apparates A, so erhält man auf der Platte NN ausserdem eine leicht erkennbare Linie an derjenigen Stelle des Spectrums, die der Brechbarkeit der durch den Spalt q ausgeblendeten Wellenlänge entspricht. Durch die Messung der Lage dieser Linie in Bezug auf die benachbarten Linien des bekannten Pb-Cd-Zn-Spectrums findet man, etwa mit Hülfe einer graphischen Interpolation, ihre Wellenlänge, d. h. die Wellenlänge des bei der Fernrohrstellung x durch den Spalt q gehenden Lichtes.

Nach diesem sehr genauen Verfahren wurden eine Reihe von Fernrohrstellungen ausgewerthet, und die jeder Fernrohrstellung entsprechenden Werthe durch eine Aichungscurve der Mikrometerschraube dargestellt. Von Zeit zu Zeit wurde mit Hülfe einer sichtbaren Linie oder auch photographisch geprüft, ob die Einstellung dieselbe geblieben war oder nicht.

Da der Ocularspalt q symmetrisch verstellbar ist, so bleibt die mit feinem Spalt gemachte Aichung auch für jede grössere Spaltbreite richtig, d. h. die für eine Fernrohrstellung x aus der Curve abgelesene Wellenlänge ist, da sie stets die Spaltmitte trifft, auch dann diejenige, auf die sich die Messung bezieht.

Die Breite des Ocularspaltes q wird je nach der Grösse der zu messenden Lichtintensitäten gewählt. *Es ist als ein wesentlicher Vorzug meiner Methode vor den bisherigen anzusehen, dass man in den meisten Fällen mit sehr engem Ocularspalte, d. h. also mit sehr homogenem Lichte, beobachten kann.* Dadurch bleibt die Methode auch in solchen Fällen einwands-

1) Eder, l. c. auf voriger Seite.

frei, wo sich die Intensität im Spectrum mit der Wellenlänge rasch ändert und periodisch von grossen zu kleinen Werthen übergeht, wie z. B. bei Absorptionslinienspectren. Bei den unten beschriebenen Messungen war z. B. die Spaltbreite meist 0,3 bis 0,5 mm.

b) Aufnahme und Vermessung der Platten.

Zu jedem Versuche legt man zunächst in dem nur durch rothes Licht erleuchteten Beobachtungsraume eine photographische Platte[1]) in die Casette D. Dann lässt man, um den todten Gang in dem gekuppelten Systeme C zu eliminiren, den Scheibenapparat B mit demselben einen Augenblick rotiren und wieder zur Ruhe kommen, ehe man die Anfangsöffnung r_1 der Sectorenscheibe B an deren Teilung abliest. Erst dann beleuchtet man die beiden Hälften des Collimatorspaltes mit dem Lichte der zu vergleichenden Lichtquellen und setzt den Apparat B und C endgültig in Gang. Wenn der Versuch beendet ist, d. h. der Scheibenapparat nahezu alle Stellungen von 180° bis 0 oder umgekehrt durchlaufen hat, öffnet der automatische Unterbrecher den Strom des Electromotors und der Apparat kommt wieder zur Ruhe. Man unterbricht dann die Beleuchtung des Collimatorspaltes und liest die jetzt einstehende Oeffnung r_2 der Sectorenscheibe ab.

Nach dem Entwickeln und Fixiren erhält man die in den Fig. 6 wiedergegebenen Schwärzungsstreifen auf der Platte. Dieselben werden mit Hülfe des beschriebenen Helligkeitscomparators in folgender Weise vermessen: Man stellt zunächst auf den Anfang a_1 der Schwärzung, dann auf die scheinbare Gleichheitsstelle c_1 (vgl. p. 13), zuletzt auf das Ende a_2 der Schwärzung ein. Die entsprechenden Werthe der Ablesungen an der Theilmaschine seien $\alpha_1\, \gamma_1\, \alpha_2$. Dann dreht man die Platte um 180°, sodass die Plattenhälfte, die vorher vor der Blende A des Comparators lag, jetzt vor die Blende B zu liegen kommt und umgekehrt, und macht die entsprechenden Einstellungen auf $a_1\, c_2\, a_2$. Die entsprechenden Ablesungen seien $\alpha_1'\, \gamma_2\, \alpha_2'$.

1) Ich verwendete stets Bromsilbergelatinplatten auf dünnem Spiegelglase von Dr. Schleussner.

c) Berechnung.

Aus $\alpha_2 - \alpha_1 = \alpha_2' - \alpha_1'$ findet man die Strecke a, um die sich die Platte im Ganzen verschoben hat; aus $\gamma_1 - \alpha_1 = s_1$ und $\gamma_2 - \alpha_1' = s_2$ die Abstände der scheinbaren Gleichheitsstellen c_1 und c_2 vom Anfange a_1 der Schwärzung. Daraus ergiebt sich der Abstand y der wirklichen Gleichheitsstelle vom Anfange a_1 der Schwärzung $y = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$. Der Bruchtheil der ganzen Plattenverschiebung, um den die Platte von ihrer Anfangslage verschoben war, als sich die Gleichheitsstelle y vor dem Ocularspalte befand, ist daher y / a.

Der erste Lichteindruck a_1 auf der Platte entspricht der an der Theilung abgelesenen Oeffnung r_1^0 jedes der drei Sectoren des Schiebeapparates, der letzte a_2 der Oeffnung r_2^0 derselben. Die Gesammtveränderung der Oeffnung jedes der drei Sectoren während des Versuches ist also $(r_2 - r_1)^0$. Ist r_y der Winkel, um den die Oeffnung jedes der drei Sectoren gegen die anfängliche r_1 derselben verändert war, als Helligkeitsgleichheit eingetreten war, so muss

$$\frac{r_y}{r_2 - r_1} = \frac{a}{y}$$

sein, also ist

$$r_y = \frac{y\,(r_2 - r_1)}{a}.$$

Aus $r_1 + r_y$ findet man schliesslich die Oeffnung eines Sectors für den Moment der Helligkeitsgleichheit, den Schwächungscoefficienten μ des Sectorenapparates für diesen Moment also aus

$$\mu = \frac{3\,(r_1 + r_y)}{360} = \frac{r_1 + r_y}{120}.$$

Um soviel musste die Intensität der stärkeren Lichtquelle J_x geschwächt werden, um derjenigen der Vergleichslichtquelle J gleich zu werden. Also hat man endlich $J_x = \mu J$.

d) Verfahren bei der Bestimmung von Absorptionscoefficienten.

Bei der Bestimmung von Absorptionscoefficienten wird der Collimatorspalt nur mit dem durch eine Quarzlinse parallel

gemachten Lichte einer einzigen Lichtquelle beleuchtet (bei meinen Versuchen eine 12 Amp.-Bogenlampe) und ein Quarztrog mit der absorbirenden Lösung und Schulz'schem Körper aus Quarz dicht vor dem Collimatorspalt in den Strahlengang eingeschaltet.

Fehlerfreie Messungen sind nur möglich bei einer gleichmässigen Beleuchtung des Collimatorspaltes. Die zu dieser Beleuchtung dienende Lichtquelle muss also genau in der verlängerten optischen Axe des Collimatorrohres E liegen. Dass das der Fall ist, ergiebt die vor jedem Versuche zu wiederholende Beobachtung des Lichtkreises, der auf einem hinter der Linse des Collimatorrohres aufgestellten weissen Schirme entsteht. Wenn derselbe von oben nach unten gleich hell erscheint und von dem Schatten der Scheiben s genau zur Hälfte gedeckt wird, ist die Einstellung richtig. Verwendet man eine Bogenlampe, so muss man sorgfältig darauf achten, dass das Licht des positiven Kraters möglichst direct auf den Spalt fällt.

Ist J_0 die ursprüngliche Intensität des auf den Quarztrog fallenden Lichtes, so findet man durch den Versuch in der beschriebenen Weise den Bruchtheil μ von J_0, der nach dem Durchgang durch eine Lösung von der Schichtdicke d übrig bleibt. Ist $J = J_0 \mu$ diese übrig bleibende nicht absorbirte Intensität, so ist

$$\frac{J}{J_0} = \mu = e^{-\alpha d}.$$

Aus der bekannten Schichtdicke d der Lösung findet man den Absorptionscoefficienten α.

Bei der Beschreibung des bei meinen Versuchen verwendeten Scheibenapparates wurde gezeigt, dass mit ihm nur eine Lichtschwächung auf einen zwischen $^1/_2$ und 0 liegenden Betrag bewirkt werden kann. Schichtdicke und Concentration der absorbirenden Schicht müssen bei den Absorptionsmessungen also so gewählt werden, dass die ursprüngliche Intensität J_0 auf ihrem Wege durch die Lösung mindestens um die Hälfte geschwächt wird.

Welche Schichtdicken und Concentrationen dazu für jede Wellenlänge ausreichen, davon verschafft man sich vor jeder

grösseren Versuchsreihe in folgender Weise eine qualitative Uebersicht.

Von dem Spectralapparat wird der Ocularspalt q entfernt und das ganze Spectrum auf der photographischen Platte entworfen. Der Collimatorspalt wird zur Hälfte mit der rotirenden Scheibe bedeckt. Vor die obere von ihr unbedeckte Hälfte wird in einem durch Schulz'schen Körper getheilten Quarztroge eine Schicht einer beliebig concentrirten Lösung gebracht, die Sectorenscheibe in irgend eine, z. B. die zu 180° geöffnete Stellung fest eingestellt und in Rotation versetzt, nachdem ihre Verstellvorrichtung und die mit ihr gekuppelte Plattenverschiebung C ausgeschaltet ist. Das auf der photographischen Platte entstehende Spectrum ist dann der Länge nach in zwei Hälften getheilt. Die eine obere Hälfte zeigt das Absorptionsspectrum der Lösung auf dem Hintergrunde des Spectrums der angewendeten Bogenlampe, die andere untere Hälfte ein durchgehend auf die Hälfte seiner ursprünglichen Intensität geschwächtes Spectrum des Flammenbogens.

Da man sich in dem Spectrum mit Hülfe einiger Metalllinien, z. B. des darüber photographirten Funkenspectrums der Eder'schen Pb-Cd-Zn-Legirung, leicht zurechtfindet, so lassen sich ohne Schwierigkeit diejenigen Wellenlängen ermitteln, für welche die verwendete Lösungsschicht das Licht ungefähr ebenso schwächte, wie die auf 180° Oeffnung eingestellte rotirende Scheibe. Wenige Aufnahmen, in ähnlicher Weise mit anderen Concentrationen, Schichtdicken und Sectorenöffnungen durchgeführt, liefern rasch eine qualitative Uebersicht über den Gang des Absorptionsspectrums, auf die sich unter Berücksichtigung des Beer'schen Gesetzes die genauen quantitativen Versuche stützen lassen.

e) Versuchsresultate.

1. Zur Prüfung der Methode wurde bei einer Versuchsreihe der Collimatorspalt gleichartig mit dem Lichte einer 12 Amp.-Bogenlampe beleuchtet und die Schwächung bestimmt, welche dasselbe durch rotirende Scheiben von verschiedenen, bekannten Oeffnungen erfuhr. Nacheinander wurden Scheiben von je drei Ausschnitten zu 15, 30 und 40° auf der Axe des Scheiben-

apparates B befestigt, sodass sie in den einzelnen Fällen das die obere Spalthälfte treffende Licht auf 45/360, 90/360 und 120/360 schwächten. Die durch die photometrischen Messungen ermittelten Werthe waren entsprechend 46,62/360, 92,31/360 und 118,53/360. *Die Uebereinstimmung auf 1,8/360 = 1/200 im Mittel ist also eine recht befriedigende.*

2. Durch eine zweite Versuchsreihe wurde *das ultraviolette Absorptionsspectrum einer wässrigen Kaliumnitratlösung quantitativ* aufgenommen. Es sind diese quantitativen Bestimmungen von Absorptionscoefficienten im Ultraviolett meines Wissens die ersten, die gemacht worden sind.

Die gefundenen Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben enthält die erste Spalte n die laufende Nummer der Platte, die zweite λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, auf die sich die Messung bezieht. Die in der dritten Spalte c stehenden Zahlen bedeuten die Concentration der untersuchten Lösung, d. h. die Anzahl der Liter, in welcher 1 gr-Mol. des Nitrates gelöst war. Die vierte Spalte $r_1 + r_y$ gibt die nach p. 16 ermittelte Oeffnung der Sectorenscheibe, aus der der Schwächungscoefficient $\mu = (r_1 + r_y)/120$ und schliesslich der Absorptionscoefficient α berechnet wird. Die Spalten α enthalten die Absorptionscoefficienten. Und zwar ist α der mit jeder einzelnen Platte gefundene Werth, α_m der Mittelwerth zusammengehöriger Einzelbestimmungen, α_1 der unter Annahme des Beer'schen Gesetzes auf die Concentration 1 gr-Mol.: 1 l berechnete Werth, α_λ der Mittelwerth aller auf dieselbe Wellenlänge bezüglichen α_1. Die vorletzte Spalte $\delta . 10^3$ enthält die Abweichung des auf jeder einzelnen Platte gefundenen Werthes α vom Mittelwerth α_m, die letzte δ Proc. gibt die Abweichung in Procenten der Werthe α_m. — Die Schichtdicke war in allen Fällen 7 mm.

Die Bestimmungen sind ohne Auswahl der Platten rasch hintereinander gemacht. Jede Platte wurde durch nur je eine Einstellung auf die scheinbaren Gleichheitsstellen (vgl. p. 13) vermessen.

Ultraviolettes Absorptionsspectrum einer Lösung von Kaliumnitrat.

n	λ	c	r_1+r_y	α	α_m	α_1	α_λ	$\delta.10^3$	$\delta\,^0/_0$
115 a	330	1	35,53	0,01736	0,01674	0,01674	0,01674	0,63	3,5
b	330	1	37,08	0,01676				0,02	0,1
d	330	1	38,78	0,01669				0,65	3,5
103 a	320	3	27,91	0,02084	0,02053	0,06159	0,06307	0,3	1,5
b	320	3	29,11	0,02022				0,3	1,5
c	320	4	38,82	0,01610				0,04	0,2
d	320	4	39,71	0,01579	0,01614	0,06456		0,35	2,2
e	320	4	37,61	0,01655				0,41	2,5
104 a	310	5	22,35	0,02400	0,02409	0,12045	0,12370	0,09	0,3
b	310	5	22,05	0,02418				0,09	0,3
c	310	6	27,59	0,02099	0,02116	0,12696		0,17	0,8
d	310	6	26,95	0,02133				0,17	0,8
105 c	300	5	18,34	0,02688	0,02696	0,13480	0,13613	0,08	0,3
d	300	5	18,11	0,02704				0,08	0,3
a	300	6	23,81	0,02311	0,02319	0,13914		0,08	0,3
b	300	6	23,54	0,02328				0,08	0,3
e	300	7	32,51	0,01862	0,01921	0,13447		0,59	3,1
f	300	7	29,95	0,01980				0,59	1,1
118 a	290	5	28,76	0,02040	0,02027	0,10135	0,10135	0,13	0,6
b	290	5	30,33	0,01962				0,65	3,2
c	290	5	29,38	0,02008				0,19	0,8
d	290	5	27,71	0,02096				0,69	3,4
e	290	5	28,97	0,02028				0,01	0,05
107 e	280	3	26,40	0,02162	0,02086	0,06258	0,06113	0,76	3,6
f	280	3	29,33	0,02010				0,76	3,6
a	280	4	42,04	0,01499	0,01492	0,05968		0,07	0,17
b	280	4	39,49	0,01486				0,07	0,17
108 a	270	2	29,90	0,01982	0,01988	0,03976	0,03976	0,06	0,3
g	270	2	30,21	0,01968				0,20	1,0
117 b	270	2	29,51	0,02003				0,15	1,7
d	270	2	29,61	0,01998				0,10	0,5
109 b	265	1,5	34,29	0,01783	0,01836	0,02754	0,02706	0,53	1,6
c	265	1,5	33,39	0,01823				0,13	0,4
d	265	1,5	31,58	0,01902				0,66	2,0
a	265	2	47,26	0,01329		0,02658			
110 g	260	1,5	29,83	0,01987	0,01967	0,02950	0,02950	0,20	0,6
119 b	260	1,5	32,29	0,01872				0,95	3,1
d	260	1,5	29,81	0,01989				0,22	0,7
120 a	260	1,5	32,05	0,01883				0,16	0,5
c	260	1,5	27,90	0,02083				1,16	3,8
d	260	1,5	29,81	0,01989				0,22	0,7
111 b	255	3	21,76	0,02438	0,02432	0,07296	0,07808	0,06	0,3
c	255	3	22,01	0,02421				0,11	0,5
d	255	3	21,76	0,02438				0,06	0,3
e	255	4	28,16	0,02071	0,02080	0,08320		0,09	0,3
f	255	4	27,80	0,02089				0,09	0,3

n	λ	c	r_1+r_y	α	α_m	α_1	α_λ	$\delta.10^3$	$\delta\,^0/_0$
112 a	250	6	15,99	0,02880	0,02880	0,17280	0,17903		
c	250	7	18,98	0,02638	0,02638	0,18466			
d	250	8	25,67	0,02201	0,02253	0,18024		0,52	2,0
e	250	8	23,93	0,02306				0,53	2,0
113 d	245	30	23,74	0,02318	0,02415	0,72450	0,73425	0,97	4,0
e	245	30	20,63	0,02513				0,97	4,0
g	245	40	32,59	0,01858	0,01860	0,74400		0,02	0,11
h	245	40	32,50	0,01862				0,02	0,11
114 d	240	100	36,07	0,01716	0,01687	1,6870	1,687	0,29	1,7
e	240	100	37,49	0,01659				0,29	1,7

Die Abweichungen der einzelnen Messungen von den Mittelwerthen sind im Durchschnitt 1,3 Proc.

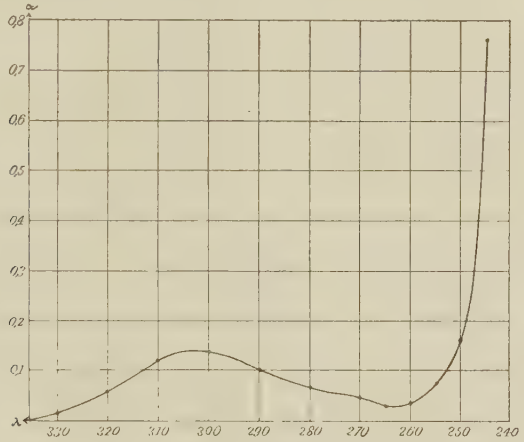


Fig. 9.

Mit den Werthen α wurde die in Fig. 9 dargestellte Absorptionscurve construirt.

Wie die für gleiche Wellenlängen gültigen Zahlen der Tabelle α_1 zeigen, haben die mit den schwächer concentrirten Lösungen bestimmten und unter Annahme des Beer'schen Gesetzes auf die Concentration 1 berechneten Absorptionscoefficienten im Durchschnitt einen grösseren Werth, als die mit den concentrirteren Lösungen bestimmten.

Ich bin damit beschäftigt, mit Hülfe meiner Methode an einer Reihe von Nitraten zu prüfen, ob diese Zunahme, wie es nach der Anschauung Ostwald's[1]) zu erwarten ist, mit

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II. Aufl. **2**, 1. p. 799. 1891.

der durch Zunahme der Verdünnung zunehmenden Dissociation in einfacher Beziehung steht. Wegen ihrer relativ einfachen Dissociationsverhältnisse dürften sich gerade die Nitrate zu einer solchen Prüfung besonders eignen.

3. Discussion der Fehlerquellen und der Genauigkeit der Methode.

a) Das Lichtschwächungsgesetz des Sectorenapparates.

Die Anwendung der rotirenden Sectorenscheiben bei meinen Versuchen beruht auf *der Voraussetzung, dass die Schwärzung einer Platte immer dieselbe ist, wenn das Product aus Belichtungsdauer und Intensität dasselbe ist, und zwar auch dann, wenn man einmal continuirlich, das andere mal intermittirend, aber in beiden Fällen im ganzen gleich lange belichtet.*

Bunsen und Roscoe[1]) sowie A. und L. Lumière[2]) haben durch Versuche diese Voraussetzung innerhalb weiter Grenzen bestätigt. Da aber Abney[3]) in neuerer Zeit nicht unbedeutende Abweichungen von diesem Gesetze gefunden hat für Lichtwirkungen von sehr kleiner Intensität und sehr kurzer Dauer, Abweichungen, die selbst wieder von der Intensität und der Zahl und Dauer der Unterbrechungen der Belichtung abhängen, so habe ich durch besondere Beobachtungen festgestellt, dass bei meinen Versuchen die gemachte Voraussetzung gültig ist:

1. Die Werthe der Absorptionscoefficienten, die ich nach meiner Methode unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei verschiedenen Intensitäten und Belichtungsdauern bestimmte, zeigten keinerlei über die allgemeinen Fehlergrenzen hinausgehenden Abweichungen untereinander. Demnach besteht innerhalb der Versuchsbedingungen meines Apparates keine Abhängigkeit meiner Resultate von der Intensität der Belichtung.

2. Ich beleuchtete den Spalt des Spectralapparates *A* mit dem Lichte einer Bogenlampe, welches durch eine rotirende Scheibe von der in Fig. 2 dargestellten Form gegangen war. Von den beiden concentrisch aneinandergrenzenden Scheiben-

1) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 43. u. 481.

2) A. u. L. Lumière, Moniteur de la Photogr. 1887. p. 27; Phot. Wochenblatt 1887. p. 413.

3) Abney, Phot. Journ. **18.** p. 56. 1893; Eder's Jahrb. 1895. p. 149 ff. und p. 174 ff.

zonen Z_1 und Z_2 sind je 180° des Umfanges herausgeschnitten, von Z_1 zusammenhängend, von Z_2 getrennt in 32 Einzelausschnitten von gleicher Grösse und gleichem Abstand voneinander. Die Trennungslinie W beider Zonen halbirt gerade den Spalt des Spectralapparates. Z_1 und Z_2 lassen, wenn die Scheibe rotirt, im ganzen dieselbe Lichtmenge (gleich der Hälfte der von der Lichtquelle zum Spalt geschickten Intensität) auf die photographische Platte fallen, Z_2 durch eine Schar von häufig unterbrochenen und kurz andauernden, Z_1 durch selten unterbrochene, länger dauernde Belichtungen.

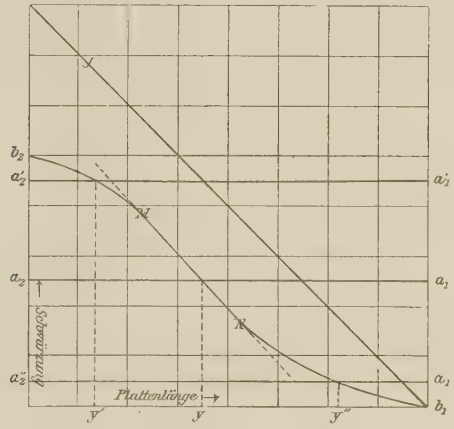


Fig. 10.

Wurde gleichzeitig die photographische Platte wie bei den photometrischen Aufnahmen vor dem Ocularspalt vorbeigezogen, so entstanden zwei geschwärzte Streifen nebeneinander, deren Schwärzungen vollkommen gleich erschienen. Demnach hat auch die Zahl und Dauer der Einzelbelichtungen bei meinen Versuchen keinen Einfluss auf die Resultate.

Für dieselben finden wir also das obige Gesetz bestätigt, *und wir machen keinen Fehler, wenn wir aus der Schwärzungsgleichheit der beiden Streifenhälften unserer Platten auf eine photometrische Gleichheit der wirkenden Lichtintensitäten schliessen.*

Die Oeffnung jeder der drei Sectoren des Scheibenapparates wurde auf $^1/_{10}{}^0$ genau abgelesen. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung des Oeffnungsverhältnisses μ (vgl. p. 16) ist also 0,3/360 = 1/1200. Dieser Fehler kann praktisch vernachlässigt

werden, wenn man vermeidet mit zu kleinen Sectorenöffnungen zu beobachten. Denn procentisch ist der Fehler von 1/1200 um so grösser, je kleiner die Oeffnung der Scheibe ist.

b) Die Vermessung mit dem Helligkeitscomparator.

Lässt man, wie es in unserem Falle bei der Schwärzung der Streifen $b_1 b_2$ geschieht, auf die nebeneinander liegenden Stellen einer photographischen Platte Lichtintensitäten wirken, die proportional den Abständen der geschwärzten Stellen von dem Anfang der Schwärzung abnehmen (vgl. die Linie J der Fig. 10), so werden die Schwärzungen der verschiedenen Stellen der Platte nach Abney[1]), Hurter und Driffield[2]) u. A.[3]) durch eine Curve $b_1 b_2$ von der in Fig. 10 wiedergegebenen Form dargestellt. Als Abscissen sind die Plattenverschiebungen von der Anfangslage aus, als Ordinaten die Schwärzungen aufgetragen. Die gleichmässig geschwärzten Streifen $a_1 a_2$ unserer Platten (Fig. 6) sind entsprechend durch Parallelen $a_1 a_2$ zur Abscissenaxe darzustellen.

Auf dem Curventheile MN ändert sich nach den erwähnten Versuchen die Schwärzung nahe proportional mit der Belichtungsintensität. Diese Intensität ändert sich aber bei der gegebenen Anordnung des Apparates für die Streifenhälfte $b_1 b_2$ linear von J_0 bis 0 (wenn J_0 die ursprüngliche Intensität der betreffenden Lichtquelle bedeutet), und diese ganze Aenderung vertheilt sich auf eine durch die Plattenverschiebung bestimmte Strecke von 40 mm der Platte. Innerhalb des dem Curvenstück MN entsprechenden Theiles der Schwärzung ändert sich dieselbe auf der Länge eines Millimeters also um

$$\frac{180}{40} \cdot \frac{1}{360} = \frac{4{,}5}{360} = 1{,}25 \text{ Proc.}$$

Wäre der mittlere Einstellungsfehler, der bei jeder Messung mit dem Helligkeitscomparator innerhalb des Curvenstückes MN gemacht wird, n mm, so wäre n . 1,25 Proc. der Schwärzungsunterschied zweier Plattenstellen, den man mit dem Comparator sicher erkennen kann, d. h. die Fehlergrenze desselben.

1) Abney, Phot. News p. 218. 1889.

2) Hurter u. Driffield, Eders Jahrb. p. 18 ff. 1893, u. p. 157 ff. 1894.

3) z. B. Elder, Eder's Jahrb. p. 23 ff. 1894; vgl. auch Eder's Handbuch II. Aufl. 1. p. 295 ff.

Für eine beliebig herausgegriffene Platte z. B. wurden nun folgende Einstellungen γ gefunden. δ ist in Millimetern die Abweichung jeder Einzeleinstellung vom Mittelwerth.

γ	δ	γ	δ
114,66	− 0,47	115,85	+ 0,72
114,87	− 0,26	115,90	+ 0,77
115,80	+ 0,67	115,74	+ 0,61
114,81	− 0,32	114,79	− 0,34
114,34	− 0,79	114,57	− 0,56
		115,133	± 0,61

Der mittlere Fehler jeder Einstellung wird daraus zu $n = \pm 0{,}61$ mm berechnet. Dieselbe Zahl wurde aus 50 Ein-

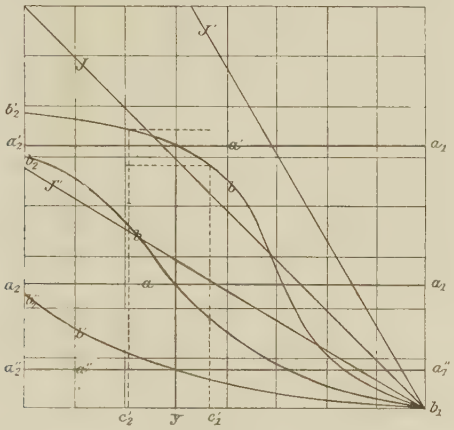


Fig. 11.

stellungen auf einer Reihe anderer Platten gefunden. Es ergiebt sich daher: *Mit dem Helligkeitscomparator kann ein Schwärzungsunterschied von 0,61 . 1,25 = 0,76 Proc. wahrgenommen werden, d. h. 0,76 Proc. ist die Fehlergrenze einer Einstellung mit demselben.*

Innerhalb der so ermittelten Fehlergrenze des Comparators wird eine Ermittelung der Gleichheitsstelle um so genauer möglich sein, je steiler das Gefälle der Schwärzung $b_1\, b_2$ an derselben ist (vgl. Fig. 10). So würde man z. B. wesentlich genauer einstellen, wenn die Gleichheitsstelle etwa wie y, als wenn sie wie y' oder y'' liegt.

Man hat es nun, wie unten gezeigt wird, durch die Wahl

der Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen in der Hand, das grösstmögliche Schwärzungsgefälle an jede gewünschte Stelle der Platte zu verlegen. Denn nach den schon erwähnten Untersuchungen von Abney und Hurter und Driffield hängt der Verlauf der Schwärzungscurve (für eine gegebene Plattensorte) sowohl von dem Gefälle der wirkenden Lichtintensitäten, wie von der Dauer der Entwickelung ab. Die erstere Abhängigkeit ist in der Fig. 11, die letztere in der Fig. 12 veranschaulicht. In Fig. 11 ist $b_2 b_1$ die einem mittleren Intensitätsgefälle J, $b'_2 b'_1$ die einem grösseren J', und $b''_2 b''_1$ die einer kleineren J'' entsprechende Schwärzungscurve. — In Fig. 12 entspricht $b_2 b_1$ der normalen, $b'_2 b'_1$ der länger fortgesetzten und $b''_2 b''_1$ der zu kurzen Entwickelung. Von dem

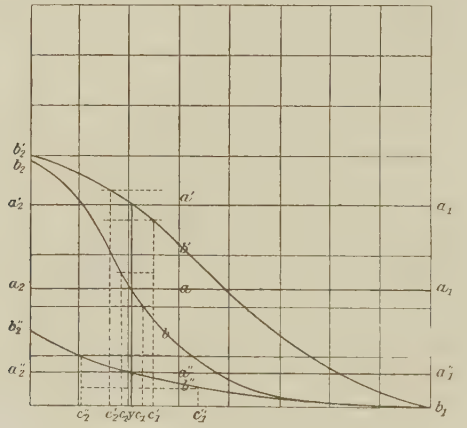


Fig. 12.

Einfluss der verschiedenen Entwickler ist abgesehen.[1]) Ein Blick auf diese Fig. 11 und 12 lehrt, dass man durch richtige Wahl des Intensitätsgefälles sowohl, wie der richtigen Entwickelungszeit die Steilheit der Curve an der Gleichheitsstelle y und damit die Genauigkeit der Einstellung des Comparators auf ein Maximum bringen kann. Für die Lage y der Gleichheitsstelle in Fig. 11 z. B. würde das mittlere Intensitätsgefälle J, für eine mehr nach rechts gelegene Gleichheitsstelle das Intensitätsgefälle J' die genaueste Messung liefern.

1) Ich entwickelte stets mit Pyrogallus-Soda-Entwickler unter Zusatz von Bromkalium. Vgl. hierzu auch Eder's Handb. II. Aufl. 1. p. 295.

Das geeignetste Intensitätsgefälle lässt sich leicht erreichen, da man dasselbe nicht nur durch Veränderung der Intensität J_0 der verwendeten Lichtquelle, sondern auch durch eine solche der Breite des Collimator- und des Ocularspaltes q variiren kann, vor allem aber durch Veränderung der Geschwindigkeit, mit der sich die Platte vor dem Ocularspalte q vorbeibewegt. Die letztere lässt sich daher innerhalb weiter Grenzen durch die verschieden grossen Schnurscheiben des Vorgeleges V (Fig. 3) den günstigsten Versuchsbedingungen anpassen.

Das Schwärzungsgefälle an der Gleichheitsstelle ist nach diesen Entwickelungen also ein Maassstab, ob man unter günstigsten Versuchsbedingungen beobachtet oder nicht. Ueber die Steilheit desselben, also über die Güte der betreffenden Platte erhält man zunächst durch den Augenschein ein qualitatives Urtheil. Quantitativ gewinnt man ein solches unmittelbar durch die Messung selbst. Nach p. 13 stellt man nämlich wegen der Einseitigkeit des Helligkeitscomparators nicht auf die Gleichheitsstelle selbst ein, sondern auf die scheinbaren Gleichheitsstellen rechts und links von derselben, Stellen, die um so weiter von ihr entfernt sind, je kleiner das Schwärzungsgefälle von $b_2 b_1$ an der Gleichheitsstelle ist. Sei die Einseitigkeit des Instrumentes x Proc. (vgl. p. 13), so stellt man auf diejenigen Stellen der Platte ein, an denen sich rechts und links von der Gleichheitsstelle die Schwärzungen von $a_2 a_1$ und $b_2 b_1$ um x Proc. unterscheiden. Auf den Figuren (vgl. 11 und 12) findet man diese Stellen c_1 und c_2, wenn man in dem einem Schwärzungsunterschiede von x Proc. entsprechenden Abstande oberhalb und unterhalb $a_2 a_1$ Parallelen zieht und ihre Schnittpunkte mit $b_2 b_1$ auf die Abscissenaxe projicirt. Für die weniger steilen Curven b' und b'' der Fig. 12 finden sich die Abstände der scheinbaren Gleichheitsstellen $c_2' - c_1'$ und $c_2'' - c_1''$ grösser, wie für die steilere Curve b. Zugleich müssen für dieselben, wie ein Blick auf die Curven lehrt, die Einstellungsfehler weit grösser sein, wie für die steilere Curve b.

In Uebereinstimmung mit diesen Ueberlegungen zeigten sich bei meinen Versuchen die Einstellungsfehler bei verschiedenen Platten in der That den Differenzen $c_2 - c_1$ der scheinbaren Gleichheitsstellen proportional, sodass sich die praktische Regel ergiebt:

Die Versuchsbedingungen sind um so günstiger gewählt, d. h. die Beobachtung ist um so genauer und verdient um so grösseres Gewicht, je kleiner bei gegebener Einseitigkeit des Comparators die Differenz der scheinbaren Gleichheitsstellen $c_2 - c_1$ gefunden wird.

Nimmt die Einseitigkeit des Comparators zu grosse Werthe an, so kann sie Ursache nicht unbedeutender Fehler werden: Wenn nämlich, wie bei der Curve b der Fig. 12, die Gleichheitsstelle y an die steilste Stelle derselben fällt, dann fällt in der That der Mittelwerth $c = \frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ mit der Nullstelle y zusammen. Anders ist es in den Fällen der Curve b'' der Fig. 12 und b' der Fig. 11. Im ersten Falle ist $\frac{1}{2}(c_1'' + c_2'') > y$, im zweiten $\frac{1}{2}(c_1' + c_2') < y$. In der That zeigten einzelne meiner Versuche derartige Abweichungen, die sich zweifellos nach diesen Entwickelungen erklären.

Ich beabsichtige daher, um die Einseitigkeit des Comparators möglichst vermindern zu können, an die Stelle der Irisblende J (Fig. 7) desselben eine gewöhnliche kreisrunde Blende anzubringen, die mittels einer Mikrometerschraube senkrecht zu der Verbindungslinie der beiden Prismen P_1 und P_2 bewegt werden kann. Man wird mit Hülfe dieser Anordnung sowohl die Einseitigkeit ganz wegschaffen, wie auch auf jede beliebige Einseitigkeit für die zur Prüfung der Platten nöthigen Gefällemessungen einstellen können. Ueber die Ergebnisse dieser verbesserten Anordnung werde ich später berichten.

Durch die erwähnte Verbesserung wird der beschriebene Helligkeitscomparator zugleich in ein für manche Zwecke recht geeignetes Photometer umgewandelt. Ich beabsichtige, seine Verwendung als solches demnächst bei Messungen des Schwärzungsgefälles auf photographischen Platten eingehend zu prüfen.

III. Schluss.

Das Ergebniss der vorstehenden Arbeit lässt sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Das von mir vorgeschlagene, bei fast allen Photometern verwendbare photometrische Verfahren erweitert den Bereich genauer photometrischer Messungen auf alle chemisch wirksamen, also vor allem auch auf violette und ultraviolette Strahlen. Bei demselben werden die Messungen an photo-

graphischen Platten gemacht, welche mit Hülfe einer photographischen Registrirmethode gewonnen sind.

2. Die photographische Platte, welche die photometrische Vergleichung wiedergiebt, gestattet, die Ausmessung mit Hülfe eines neu construirten Helligkeitscomparators jederzeit und von jedermann controlliren zu lassen, sie bleibt also ein von subjectiven Fehlern freies Document der Messung.

3. Ein Apparat und eine Methode zur Ausführung spectralphotometrischer Messungen vom Roth bis zum äussersten Ultraviolett sind ausführlich beschrieben und geprüft. Sie liefern für alle Wellenlängen ihres Anwendungsbereichs die gleiche, grösste Genauigkeit.

4. Bei der Messung von Lichtintensitäten nach dieser Methode wurde eine Genauigkeit auf 1/200 erzielt (vgl. p. 18, *e*), 1.). Die quantitative Aufnahme des ultravioletten Absorptionsspectrums einer Kaliumnitratlösung ergab einen mittleren Fehler jeder einzelnen Messung von 1,3 Proc. (vgl. p. 21, *e*), 2.).

5. Durch Wahl der für jede Messung günstigsten Versuchsbedingungen kann man eine noch höhere Genauigkeit erzielen. Durch die Ausmessung jeder Platte gewinnt man sofort ein Urtheil, welche Genauigkeit man mit ihr erreicht und mit welchem Gewichte sie bei der Mittelbildung zu berücksichtigen ist.

6. Die Methode erlaubt mit sehr schmaler Ocularblende, d. h. mit sehr homogenem Lichte, zu beobachten. Sie bleibt daher auch für solche Fälle einwandsfrei, bei denen sich die Intensitäten im Spectrum sehr rasch mit der Wellenlänge ändern, wie z. B. in der Nähe von sehr schmalen Absorptionsbanden und -Linien.

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Mai 1896.

Fig 1.

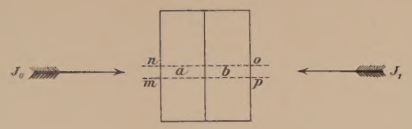


Fig 8.

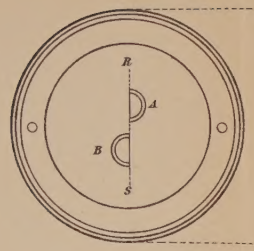


Fig 7.

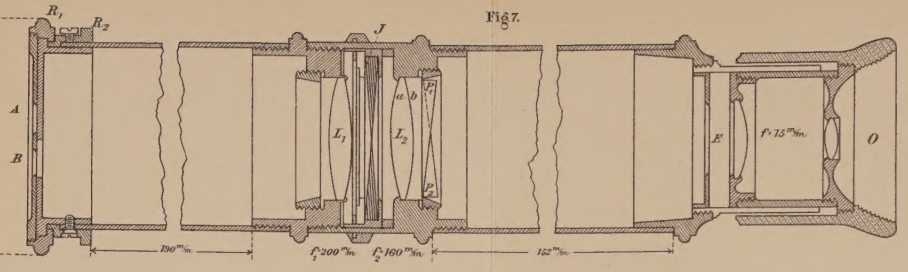
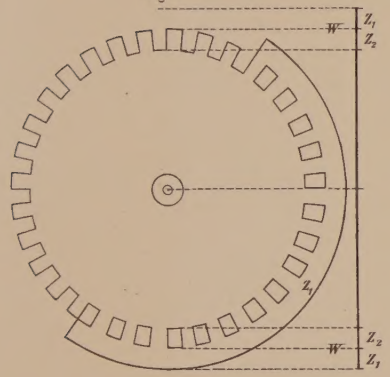


Fig 2.



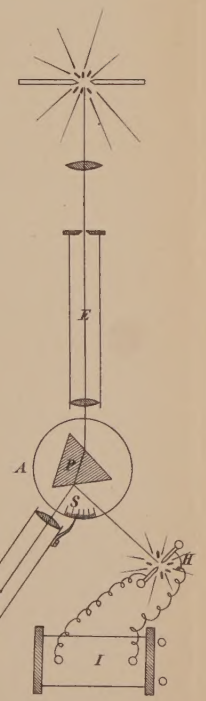
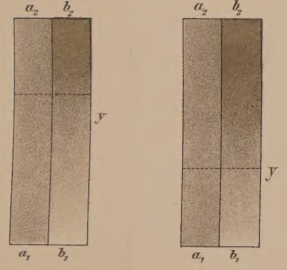


Fig 5.

Fig 6.



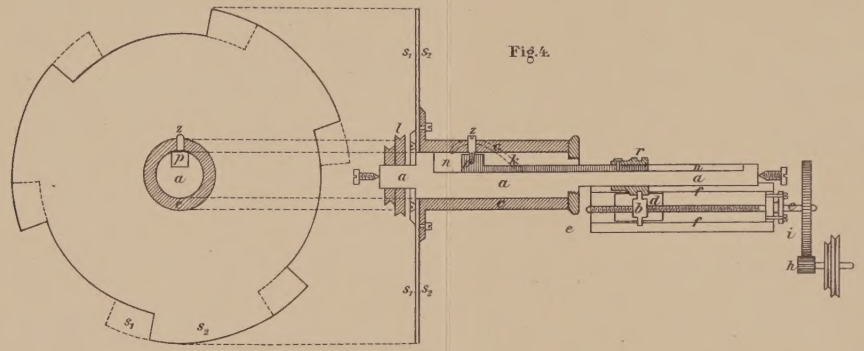


Fig 4.

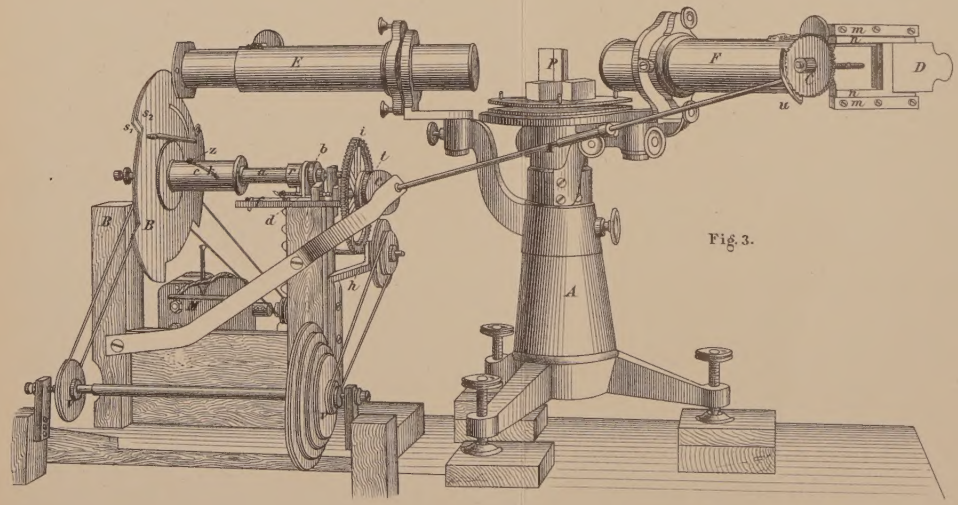


Fig 3.